

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masanori TOYOFUKU, et al.

GAU:

SERIAL NO.: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: COATING COMPOSITION



REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2000-175876	June 12, 2000
Japan	2000-182766	June 19, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
  - ☐ are submitted herewith
  - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618  
C. Irvin McClelland

Registration Number 21,124



22850

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

J1046 U.S. PTO  
09/874060  
06/06/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月12日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-175876

出 願 人

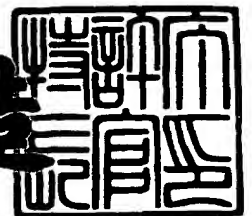
Applicant (s):

旭硝子株式会社

2001年 3月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3023612

【書類名】 特許願

【整理番号】 20000132

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 3/72

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田 2 5 番地 旭硝子株式会  
社内

    【氏名】 豊福 正典

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田 2 5 番地 旭硝子株式会  
社内

    【氏名】 森 哲

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株  
式会社内

    【氏名】 柏女 浄照

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区塚越 3 丁目 4 7 4 番地 2 旭硝子株  
式会社内

    【氏名】 小黒 薫

【特許出願人】

    【識別番号】 000000044

    【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100090918

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 泉名 謙治

【選任した代理人】

    【識別番号】 100082887

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 利春

【選任した代理人】

【識別番号】 100072774

【弁理士】

【氏名又は名称】 山本 量三

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 102809

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】コーティング剤組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透湿性を有しかつ実質的に無孔質である親水性ポリウレタン系樹脂の塗膜またはフィルムを形成するためのコーティング剤組成物において、下記のポリオキシアルキレン系ポリオールと、ジフェニルメタンジイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート基含有プレポリマーを必須成分として含むことを特徴とするコーティング剤組成物。

ポリオキシアルキレン系ポリオール：

水酸基数が 3 以上を有し、オキシエチレン基含有量が 10 重量%以上のポリオキシエチレン系ポリオールを 60 重量%以上含み、平均水酸基数  $n$  が、 $2.7 < n < 3.6$  を満足し、かつオキシエチレン基平均含有量が 60～90 重量%であるポリオキシアルキレン系ポリオール。

【請求項 2】

前記ポリオキシアルキレン系ポリオールにおける平均水酸基価が 15～60 である請求項 1 に記載のコーティング組成物。

【請求項 3】

前記ポリオキシアルキレン系ポリオールが、水酸基数が 3 のポリオキシアルキレン系ポリオールと前記水酸基数が 4 のポリオキシアルキレン系ポリオールとの混合物である請求項 1 または 2 に記載のコーティング組成物。

【請求項 4】

前記ポリオキシアルキレン系ポリオールにおける平均水酸基数  $n$  が、 $3.0 < n < 3.5$  を満足する請求項 1～3 の何れか一つに記載のコーティング組成物。

【請求項 5】

前記イソシアネート基含有プレポリマーを含有する主成分に加えて、該イソシアネート基含有プレポリマーの硬化剤成分を含む請求項 1～4 の何れか一つに記載のコーティング組成物。

【請求項 6】

前記硬化剤成分が分子量 4 0 0 以下のジオールおよび／またはジアミンである請求項 5 に記載のコーティング組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 の何れか一つに記載のコーティング組成物から得られた塗膜またはフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、透湿性を有し、かつ実質的に無孔質であるポリウレタン系樹脂の塗膜やフィルムを形成するための新規なコーティング剤組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

布帛などの多孔質基材に実質的に無孔質である親水性ポリウレタン系樹脂の層を形成することにより、衣料用材料などの用途に適した透湿性材料を製造することが知られている。この親水性ポリウレタン系樹脂の層は高湿側から水分を吸収し、低湿側に水分を放出することによって透湿作用を発揮する。

【0 0 0 3】

従来の湿式凝固法、溶解性微小粒子の溶出による方法、または発泡法などの方法により形成された微小な孔を多数有するポリウレタン系樹脂層に比較して、無孔質の親水性ポリウレタン系樹脂の層は、孔の目詰まりがなく、かつ防水性にも優れている。このような無孔質の親水性ポリウレタン系樹脂の層を設けた多孔質基材に関しては、特開昭 5 8 - 2 0 3 1 7 2 号公報や特開昭 5 8 - 2 2 2 8 4 0 号公報などに記載されている。

【0 0 0 4】

親水性ポリウレタン系樹脂の層を形成するには、親水性ポリウレタン系樹脂の溶液および分散液、ならびに親水性ポリウレタン系樹脂の原料混合物、その溶液および分散液から選ばれるコーティング剤組成物を、直接的もしくは間接的に多孔質基材に塗布して塗膜を形成する方法が一般的に採用されている。

【0 0 0 5】

上記の間接的とは、剥離性基材上に完全には硬化していない塗膜を形成した後、多孔質基材にその塗膜を積層する方法をいい、場合によっては、その積層の際に接着剤を用いてもよい（前記特開昭58-203172号公報参照）。また、十分に硬化した親水性ポリウレタン系樹脂のフィルムをまず製造し、これらのフィルムを多孔質基材に積層することもできる。このフィルムは、通常上記コーティング剤組成物を剥離性基材上に塗布して硬化させて製造され、これを剥離性基材から剥離したフィルムを多孔質基材に積層するか、剥離性基材に担持したまま多孔質基材と積層した後、剥離性基材を剥離する方法で多孔質基材と積層される。

#### 【0006】

積層は親水性ポリウレタン系樹脂自体の接着性や融着性を利用することができ、また接着剤を用いることもできる。接着剤として透湿性のある接着剤（特に接着層を薄くすることにより透湿性を高めることができる）を用いたり、接着剤を部分的に（たとえば点状や線状に）配置することにより透湿性を保持させることができる。

#### 【0007】

親水性ポリウレタン系樹脂は通常親水性の高いポリオールとポリイソシアネート化合物を主原料として得られる。多くの場合、親水性の高いポリオールとポリイソシアネート化合物を反応させて得られるイソシアネート基含有プレポリマーとそのイソシアネート基含有プレポリマーの硬化剤との組み合わせからなる2液型コーティング剤組成物が用いられる。硬化剤としては、低分子量の多官能活性水素化合物、たとえばジオールやジアミンが用いられる。

#### 【0008】

##### 【発明の解決しようとする課題】

親水性ポリウレタン系樹脂は、前記のように親水性の高いポリオールとポリイソシアネート化合物を主たる原料として得られる。親水性の高いポリオールとしては、従来通常ポリオキシエチレングリコールが用いられていた。しかし、このポリオキシエチレングリコールの使用には種々の問題がある。

#### 【0009】

第1に、より高い透湿性が望まれる場合、ポリオキシエチレングリコールを用いた親水性ポリウレタン系樹脂では透湿性が不十分な場合がある。すなわち、この親水性ポリウレタン系樹脂の透湿性には限界があり、所定以上の透湿性の達成は困難である。

【0010】

第2に、イソシアネート基含有プレポリマーを硬化剤で硬化させる場合の硬化速度が極めて遅く、高速での塗布硬化が困難なため、工程上または経済上問題がある。

【0011】

第3に、ポリオキシエチレングリコールを用いたイソシアネート基含有プレポリマーは常温で固体または極めて高粘度の液体となり、その取り扱いが困難である。通常、このポリオキシエチレングリコールを用いたイソシアネート基含有プレポリマーは溶剤に溶解して用いることが多いが、溶剤を用いると環境衛生上または経済上の問題を生じやすく、溶剤量の減少や実質的に溶剤を含まないコーティング剤組成物が望まれている。

【0012】

第4に、ポリオキシエチレングリコールを用いて得られるポリウレタン系樹脂は機械的物性が不十分な場合があった。

【0013】

前記のポリウレタン系樹脂の柔軟性や伸びをある程度以上保持し、しかも機械的強度の高い塗膜やフィルムを形成するコーティング剤組成物を開示する発明（特開昭62-57467号公報）や、伸びと透湿性の高い塗膜やフィルムを形成するコーティング剤組成物を開示した発明（特開平3-229773号公報）も報告されている。しかしながら、従来のコーティング剤塗膜では、なお耐久性や摩耗性などの機械的強度が充分ではなかった。また、吸水膨潤率が高くなる傾向にあり、洗濯耐久性が悪化する問題があった。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明は、前記問題を解決するものであり、透湿性を有しかつ実質的に無孔質



である親水性ポリウレタン系樹脂の塗膜またはフィルムを形成するためのコーティング剤組成物であって、下記のポリオキシアルキレン系ポリオールと、ジフェニルメタンジイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート基含有プレポリマーを必須成分として含むことを特徴とするコーティング剤組成物である。

#### 【0015】

ポリオキシアルキレン系ポリオール：

水酸基数 3 以上でオキシエチレン基含有量が 10 重量%以上のポリオキシエチレン系ポリオールを 60 重量%以上含み、平均水酸基数  $n$  が、 $2.7 < n < 3.6$  を満足し、かつ平均オキシエチレン基含有量が 60～90 重量%であるポリオキシアルキレン系ポリオール。

#### 【0016】

本発明によれば、十分な透湿性を保持しながら、引張強度、伸び、摩耗性などの機械的特性に優れ、また吸水膨潤率が低く、かつ洗濯耐久性に優れる塗膜またはフィルムを形成するコーティング剤組成物が得られるが、これは、上記特定のポリオキシアルキレン系ポリオールと、特定のジイソシアネートとの反応により初めて達成されるものである。なかでも、ポリオキシアルキレン系ポリオールの有する平均水酸基数  $n$  が、 $2.7 < n < 3.6$ 、好ましくは、 $3.0 < n < 3.5$ 、を満足すること、および、ジイソシアネートとして、ジフェニルメタンジイソシアネートを使用することは重要である。

#### 【0017】

例えば、従来のコーティング剤組成物におけるポリオキシアルキレン系ポリオールの有する平均水酸基数  $n$  が上記範囲よりも小さいものであるが、この場合には、十分な機械的特性が得られず、また吸水膨潤率が高くなるため洗濯耐久性の満足したものは得られない。一方、上記範囲よりも大きい場合には、機械的強度はより高くなるものの柔軟性や風合いの低下が大きく、優れた性能のコーティング剤組成物は得られない。

#### 【0018】

また、たとえ、平均水酸基数  $n$  が上記範囲を満足しても、ジイソシアネートとして、ジフェニルメタンジイソシアネートを使用せず、例えば、トリレンジイソ

シアネートなどを使用した場合には、十分な機械的特性が得られず、耐光性や耐  $\text{NO}_x$  黄変性に劣り、本発明の目的は達成できず、優れた性能のコーティング剤組成物は得られない。

以下に、本発明について、さらに詳しく説明する。

#### 【0019】

##### 【発明の実施の形態】

本発明におけるポリオキシアルキレン系ポリオール中に含まれる水酸基数3以上でオキシエチレン基含有量10重量%以上のポリオキシエチレン系ポリオールは、3価以上の開始剤にエチレンオキシド、またはエチレンオキシドとエチレンオキシド以外のモノエポキシドを付加して得られるものが好ましい。

#### 【0020】

3価以上の開始剤としては、エポキシドが付加しうる官能基、たとえば水酸基、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基などを有し、かつその官能基の水素原子の数が3個以上である化合物が好ましい。その例としては、3価以上の多価アルコール、3価以上の多価フェノール、アルカノールアミン類、ポリアミン類などの化合物が用いられる。3価または4価アルコールが好ましい。具体的には、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、デキストロース、シュクロース、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジアミノトルエン、ジアミノジフェニルメタンなどがある。グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンが特に好ましい。これら開始剤は単独または2種以上の併用も可能である。

#### 【0021】

上記モノエポキシドとしては、エチレンオキシド以外にプロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシドなどの炭素数が3~4のアルキレンオキシドの使用が好ましい。これらの他のエポキシドとしては、それ単独、または他のアルキレンオキシドとの併用も可能である。たとえば、スチレンオキシド、エピクロルヒドリン、グリシジルアルキル（またはアリール）エーテルなどを用いることができる。エチレンオキシド以外のモノエポキシドとして

はプロピレンオキシドが特に好ましい。

【0022】

開始剤に対するエチレンオキシドと他のモノエポキシドの付加方法は特に限定されず、ブロック状またはランダム状に付加させることができる。

【0023】

上記ポリオキシエチレン系ポリオールのおキシエチレン基以外の成分は、開始剤の残基、またはそれとエチレンオキシド以外のモノエポキシドに由来する残基が含まれる。エチレンオキシド以外のモノエポキシドの残基は5重量%以上であることが好ましく、炭素数3～4のアルキレンオキシドの残基であることが好ましい。オキシアルキレン基がオキシエチレン基のみからなるポリオキシエチレン系ポリオールは一般的に固体になりやすく取り扱いが困難である。また、後述のプレポリマーの固体化や高粘度化の原因になり易い。ポリオキシエチレン系ポリオール中のオキシエチレン基以外のモノエポキシドの残基は8重量%以上であることが特に好ましい。

【0024】

オキシエチレン基以外のモノエポキシドの残基としては、プロピレンオキシドの残基（すなわち、オキシプロピレン基）を有することが好ましい。このようなオキシプロピレン基などを有するポリオキシエチレン系ポリオールは通常常温で液状であり、取り扱いが容易でかつプレポリマーの粘度も低い。ポリオキシエチレン基含有量は10重量%以上であり、後述するようにポリオキシアルキレン系ポリオール全体としてのオキシエチレン基平均含有量が60～90重量%にすることが必要である。ポリオキシエチレン基含有量は50～95重量%が好ましく、なかでも70～92重量%がより好ましい。

【0025】

上記ポリオキシエチレン系ポリオールの平均水酸基価は15～60が好ましい。また、その水酸基数は3～4が好ましく、特に3より大きい4以下であることが好ましい。また、ポリオキシエチレン系ポリオールは2種のものの混合物であってもよい。

【0026】

ポリオキシアルキレン系ポリオール中のポリオキシエチレン系ポリオールの含有量は60重量%以上であることが必要である。なかでも、80重量%以上であることが好ましく、実質的に100重量%であることが好ましい。ポリオキシアルキレン系ポリオール中のポリオキシエチレン系ポリオール以外のポリオールは、水酸基数が2以上であればよい。ポリウレタン系ポリオキシエチレン系ポリオール以外のポリオキシアルキレン系ポリオールは、上記の他、オキシエチレン含有量、開始剤の種類などに特に制限はないが、例えばオキシエチレン基を含まないポリオキシプロピレン系ポリオールなどが挙げられる。

#### 【0027】

本発明では、上記のポリオキシアルキレン系ポリオールにおける平均水酸基数  $n$  は重要であり、 $2.7 < n < 3.6$  を満足することが必要である。上記したように、平均水酸基数が3.6よりも高いと、機械的強度はより高くなるものの柔軟性や風合いの低下が大きく、また、硬化剤との反応性が高くなるために発泡現象が起こり易く塗膜性能上好ましくない。一方、平均水酸基数が2.7よりも低いと目標とする機械的強度が発現しにくく、また、吸水膨潤率が高くなるため、洗濯耐久性が悪化する傾向がある。なかでも、平均水酸基数  $n$  は、好ましくは、 $3.0 < n < 3.5$  を満足することが好ましい。

#### 【0028】

ポリオキシアルキレン系ポリオールにおける平均水酸基数を上記の範囲にせしめるためには、本発明では、水酸基数の異なる個々のポリオキシアルキレン系ポリオールを混合するか、または2種以上の混合開始剤にエチレンオキシド、またはエチレンオキシドそれ以外のモノエポキシドとを付加することによって達成される。しかし、本発明では、水酸基数の異なるポリオキシアルキレン系ポリオールを混合する場合、過度に大きい水酸基数のポリオキシアルキレン系ポリオールと過度に小さい水酸基数のポリオキシアルキレン系ポリオールとの混合よりも、水酸基数の差が小さい、好ましくは、水酸基数が3のポリオキシアルキレン系ポリオールと水酸基数が4のポリオキシアルキレン系ポリオールの混合が好ましいことが判明した。かくして、本発明では、水酸基数が3のポリオキシアルキレン系ポリオールと水酸基数が4のポリオキシアルキレン系ポリオールとを適宜の割

合で混合することにより、得られるポリオキシアルキレン系ポリオール加重平均の水酸基数が上記の範囲になるようにせしめられる。一方、2種以上の混合開始剤を用いる場合、水酸基数の差が小さい開始剤の場合、好ましくは3価どうしの混合の場合、好ましくは3価の開始剤と4価の開始剤の混合が好ましい。

#### 【0029】

また、ポリオキシアルキレン系ポリオールにおけるオキシエチレン基平均含有量が60～90重量%を満たすことが必要である。なお、ポリオキシアルキレン系ポリオール中のオキシエチレン基は樹脂に親水性をもたらす基であり、このオキシエチレン基平均含有量が60重量%より低いと透湿性低下の原因となる。一方、90重量%を超えると吸水膨潤率が高くなるため、洗濯耐久性が悪化する。ポリオキシエチレン系ポリオールのオキシエチレン基含有量は50～95重量%が特に好ましく、70～92重量%が最も好ましい。なお、ポリオキシエチレン系ポリオールのオキシエチレン基含有量が70～92重量%の場合には、洗濯耐久性の点から、ポリオキシアルキレン系ポリオールの上記平均水酸基数 $n$ は、 $3.0 < n < 3.5$ を満足することが好ましい。

#### 【0030】

また、本発明におけるポリオキシアルキレン系ポリオールの平均水酸基価は15～60が好ましい。平均水酸基価がこれより高いとポリウレタン系樹脂の柔軟性や風合いが低下し、また相対的にポリウレタン系樹脂の親水性の低いハードブロックが増大して親水性が低下するので好ましくない。一方、平均水酸基価がこれよりも低いとプレポリマーの粘度が上昇し、またプレポリマーと硬化剤との反応速度が低下するので好ましくない。なかでも、平均水酸基価は30～58が適切である。

#### 【0031】

本発明において使用されるジイソシアネートは、上記本発明の目的を達成するために、ジフェニルメタンジイソシアネートであることが必要である。ジフェニルメタンジイソシアネートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを始め、種々のその異性体またはその混合物を用いることができる。また、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネートの変性体やポリメリック

ジフェニルメタンジイソシアネートなどの他のポリイソシアネートなどと併用することもできる。

#### 【0032】

本発明において上記ポリオキシアルキレン系ポリオールと、ジフェニルメタンジイソシアネート、またはジフェニルメタンジイソシアネートと他のポリイソシアネートの混合物とを、好ましくは、化学量論的にイソシアネート基過剰の条件において反応させてイソシアネート基含有プレポリマーが製造される。ポリオキシアルキレン系ポリオールと、ジフェニルメタンジイソシアネート、またはジフェニルメタンジイソシアネートと他のポリイソシアネートの混合物との使用割合は、イソシアネート基／水酸基が1～10が好ましく、1.5～5がより好ましい。1.8～4.5が特に好ましい。

#### 【0033】

本発明において、上記イソシアネート基含有プレポリマーの硬化には硬化剤を使用することができる。すなわち、本発明のコーティング組成物は、イソシアネート基含有プレポリマーを含有する主剤成分および該イソシアネート基含有プレポリマー硬化剤を含む硬化剤成分の少なくとも2成分からなることが好ましい。

#### 【0034】

硬化剤としては活性水素基含有官能基を2個以上有する化合物が用いられ、特に比較的分子量のポリオール、アルカノールアミン、またはポリアミンが採用される。特に好ましい硬化剤は分子量400以下、さらには300以下、特に200以下のジオールやジアミンである。具体的にはたとえばエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,5-ペンタンジオール、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジクロルベンチジン、イソホロンジアミンなどが好ましい。

#### 【0035】

また、上記硬化剤を配合せずに、空気中の水分やポリアミン蒸気などで硬化させることも可能である。

これら硬化剤の使用量は、イソシアネート基含有プレポリマーのイソシアネー

ト基 1 モルに対し、硬化剤の活性水素含有官能基が 0.3 ～ 1.3 モル、特に 0.4 ～ 1.0 モルであることが好ましい。

#### 【0036】

本発明のコーティング剤組成物には、イソシアネート基含有プレポリマーとその硬化剤などの主原料以外に種々の成分を配合することができる。プレポリマーの粘度（25℃）は 20000 cP 以下が好ましく、この場合実質的に無溶剤のコーティング剤組成物とすることができる。ただし、粘度が 20000 cP を超えるプレポリマーも溶剤を使用することによってコーティング剤組成物に使用できる。他の成分としてはたとえば、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤と呼ばれる種々の安定剤が配合できる。また、硬化反応を促進するため第 3 級アミンや有機スズ化合物などのウレタン化触媒が配合できる。その他、難燃剤、充填剤、着色剤、可塑剤、その他の成分が任意に配合できる。

#### 【0037】

本発明のコーティング剤組成物は多孔質基材や剥離性基材に塗布、硬化し、塗膜やフィルムを得る用途に使用される。得られる塗膜やフィルムは実質的に無孔質である必要がある。従って、湿式凝固法などの多孔質膜を形成する硬化方法は採用されない。

#### 【0038】

本発明のコーティング剤組成物から得られる塗膜やフィルムは気泡を有するフォーム状のものであってもよい。すなわち、実質的に通気性を有しないフォーム状の塗膜やフィルムであってもよい。しかし、本発明のコーティング剤組成物から得られる塗膜やフィルムは実質的に無気泡質、すなわち実質的に中実の塗膜やフィルムであることが好ましい。

#### 【0039】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例（例 1 ～ 3）および比較例（例 4 ～ 6）により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、部は重量部を示す。

#### 【0040】

## (例1)

グリセリンにエチレンオキシドとプロピレンオキシドの混合物（重量比80：20）を付加して水酸基価48.1を有するポリオキシエチレン／オキシプロピレントリオールを得た（これをトリオールAとする）。トリオールAの530部と、水酸基価46.0のポリオキシエチレン／オキシプロピレンテトラオール（ペンタエリスリトールにエチレンオキシドとプロピレンオキシドの混合物（重量比80：20）を付加して得られたもの）227部との混合物からなるポリオキシアルキレン系ポリオール（平均水酸基数 $n$ ：3.3、平均水酸基価：47.5）を得た。

## 【0041】

上記で得られたポリオキシアルキレン系ポリオールに対して、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート320部を加え、70℃、5時間反応させてイソシアネート基含有量7.2重量%、粘度（25℃、以下同じ）14000cpのイソシアネート基含有プレポリマーを得た（これをプレポリマーBとする）。上記プレポリマーBの200部にヘキサメチレンジアミン13.7部を加えて混合し、離型紙面上に0.05mm厚に塗布し、これを70デニールナイロンタフタに貼り合わせて100℃の恒温室に3時間放置して硬化させた後離型紙を剥離した。この生地を用いて、JIS Z-0208の規定に従って透湿度を測定した。

## 【0042】

一方、プレポリマーBとヘキサメチレンジアミンを上記と同じ割合で混合して離型紙面上に厚さ0.2mmのフィルムを得た。このフィルムについて機械的物性、すなわち伸び（%）、引張強度（ $\text{kg}/\text{cm}^2$ ）、および100%モジュラス $M_{100}$ （ $\text{kg}/\text{cm}^2$ ）をJIS K-6301の規定に従って測定した。

また、上記フィルムを直径45mmの円盤状に切り出し、23℃の水に15時間浸漬した後直径を測定して、次式により吸水膨潤率を測定した。

## 【0043】

吸水膨潤率（%）＝ {（水浸漬後の直径－水浸漬前の直径）／水浸漬前の直径} × 100



これらの試験結果を表 1 に示す。

【0 0 4 4】

(例 2)

グリセリンにエチレンオキシドとプロピレンオキシドの混合物（重量比 7 0 : 3 0）を付加して得られた水酸基価 4 8. 2 のポリオキシエチレン／オキシプロピレントリオール 6 2 0 部と水酸基価 4 6. 0 のポリオキシエチレン／オキシプロピレンテトラオール（ペンタエリスリトールにエチレンオキシドとプロピレンオキシドの混合物（重量比 7 0 : 3 0）を付加して得られたもの） 9 6 部との混合物からなるポリオキシアルキレン系ポリオール（平均水酸基数  $n$  : 3. 1、平均水酸基価 : 4 7. 9）を得た。

【0 0 4 5】

上記で得られたポリオキシアルキレン系ポリオールに対して、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート 2 9 2 部とを 7 0 °C で 5 時間反応させてイソシアネート基含有量 7. 0 重量%、粘度 1 4 0 0 0 c p のイソシアネート基含有プレポリマーを得た。（これをプレポリマー C とする）。

プレポリマー C の 2 0 0 部にヘキサメチレンジアミン 1 3. 3 部を加えて混合し、例 1 と同じ方法で透湿度、機械的物性および吸水膨潤率を測定した。結果を表 1 に示す。

【0 0 4 6】

(例 3)

トリオール A の 7 6 0 部に対して、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート 2 8 5 部を加えて、7 0 °C で 5 時間反応させてイソシアネート基含有量 6. 1 重量%、粘度 1 5 0 0 0 c p のイソシアネート基含有プレポリマーを得た（これをプレポリマー D とする）。プレポリマー D の 2 0 0 部にヘキサメチレンジアミン 1 1. 6 部を加えて混合し、例 1 と同じ方法で透湿度、機械的物性および吸水膨潤率を測定した。結果を表 1 に示す。

【0 0 4 7】

(例 4)

トリオール A の 4 5 6 部とプロピレングリコールにエチレンオキシドとプロピ

レンオキシドの混合物（重量比80：20）を付加して得られた水酸基価56.1のポリオキシエチレン／オキシプロピレンジオール304部との混合物からなるポリオキシアルキレン系ポリオール（平均水酸基数 $n$ ：2.6、平均水酸基価：51.3）を得た。

## 【0048】

上記で得られたポリオキシアルキレン系ポリオールに対して、トリレンジイソシアネート183部を加えて、90℃で5時間反応させてイソシアネート基含有量6.2重量%、粘度5400cPのイソシアネート含有プレポリマーを得た（これをプレポリマーEとする）。

## 【0049】

プレポリマーEの200部にヘキサメチレンジアミン11.8部を加えて混合し、例1と同じ方法で透湿度、機械的物性および吸水膨潤率を測定した。結果を表1に示す。

## 【0050】

## （例5）

トリオールAの76部と、プロピレングリコールにエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの混合物（重量比80：20）を付加して得られた水酸基価56.1のポリオキシエチレン／オキシプロピレンジオール684部との混合物からなるポリオキシアルキレン系ポリオール（平均水酸基数 $n$ ：2.1、平均水酸基価：55.3）を得た。

## 【0051】

かかるポリオキシアルキレン系ポリオールに対して、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート228部を加えて、70℃で5時間反応させてイソシアネート基含有量4.5重量%、粘度12400cPのイソシアネート含有プレポリマーを得た（これをプレポリマーFとする）。

## 【0052】

プレポリマーFの200部にヘキサメチレンジアミン8.6部を加えて混合し、例1と同じ方法で透湿度、機械的物性および吸水膨潤率を測定した。結果を表1に示す。

## 【 0 0 5 3 】

## (例 6)

トリオール A の 8 2 0 部とトリレンジイソシアネート 1 9 0 部を 9 0 ° C で 5 時間反応させてイソシアネート基含有量 6 . 1 重量 %、粘度 6 2 0 0 c p のイソシアネート基含有プレポリマーを得た (これをプレポリマー G とする)。

プレポリマー G の 2 0 0 部にヘキサメチレンジアミン 1 1 . 6 部を加えて混合し、例 1 と同じ方法で透湿度、機械的物性および吸水膨潤率を測定した。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 5 4 】

## 【表 1】

例	平均水酸基数	平均水酸基価	透湿度 (g/m <sup>2</sup> ・24h)	伸び (%)	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	M <sub>100</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	吸水膨潤率 (%)
1	3 . 3	4 7 . 5	1 4 0 0 0	1 3 0	1 1 0	9 0	1 2
2	3 . 1	4 7 . 9	1 2 0 0 0	1 4 0	1 1 8	7 8	9
3	3 . 0	4 8 . 1	1 6 0 0 0	1 6 0	9 5	6 5	1 6
4	2 . 6	5 1 . 3	2 1 0 0 0	2 4 0	4 8	1 9	3 2
5	2 . 1	5 5 . 3	1 7 0 0 0	3 5 0	9 0	2 4	2 8
6	3 . 0	4 8 . 1	1 9 0 0 0	2 0 0	6 2	2 3	2 6

## 【 0 0 5 5 】

## 【発明の効果】

本発明によれば、充分な透湿性を保持しながら、引張強度、伸び、摩耗性などの機械的特性に優れ、また吸水膨潤率が低く、かつ洗濯耐久性に優れる塗膜またはフィルムを形成するコーティング剤組成物が得られる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】無溶剤化可能であり、得られる塗膜やフィルムが高い透湿性、優れた機械的特性を有するコーティング剤組成物の提供。

【解決手段】水酸基数 3 以上のポリオキシエチレン系ポリオールを 6 0 重量%以上含み、平均水酸基数  $n$  が  $2.7 < n < 3.6$  を満足し、オキシエチレン基平均含有量が 6 0 ～ 9 0 重量%であるポリオキシアルキレン系ポリオールと過剰当量のジフェニルメタンジイソシアネートから得られるプレポリマーを必須成分とする。

【選択図】なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-175876	
受付番号	50000728864	
書類名	特許願	
担当官	第六担当上席	0095
作成日	平成12年 6月30日	

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 6月12日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日 1999年12月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

氏 名 旭硝子株式会社